



TITLE:

Synthesis and Property of the Redox-Active Divalent Germanium Compounds(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Suzuki, Yuko

CITATION:

Suzuki, Yuko. Synthesis and Property of the Redox-Active Divalent Germanium Compounds. 京都大学, 2018, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20935>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏 名	鈴木 裕子
論文題目	Synthesis and Property of the Redox-Active Divalent Germanium Compounds (酸化還元活性な二価ゲルマニウム化合物の合成と性質)		
(論文内容の要旨)			
<p>高周期14族元素二価化学種（メタリレン）は、古くからその特異な構造や性質に興味 がもたれているが、反応性が高いために安定な化合物として合成・単離するにはかさ高 い置換基を用いる必要がある。現在までにいくつかの安定なメタリレンの合成・性質解 明が達成されているものの、酸化還元挙動に関する研究はあまり進んでいない、これ は、メタリレンそのものは勿論、対応する酸化体・還元体が極端に不安定なためであ る。一方、フェロセンは安定な酸化還元挙動を示すことが知られており、これまでに フェロセニル基の導入により安定な酸化還元挙動を示す高周期14族・15族元素間二重結 合化合物の合成が達成されている。申請者は博士後期課程において、高周期14族元素二 価化学種の酸化還元挙動に興味を持ち、中でも、両性元素として知られており、二価化 学種が比較的安定なゲルマニウムに着目し、かさ高いフェロセニル基(Fc*)を活用するこ とで安定な酸化還元系を持つゲルマニウム二価化学種（ゲルミレン）の合成および性質 解明を目的として研究を行った。</p> <p>まず、かさ高いフェロセニル基を簡便に導入できる前駆体として、モノリチオフェロ センの合成と単離を行った。[Fc*Li]₂は固体状態・溶液中の両方で二量体構造をしている ことを明らかにした。[Fc*Li]₂とH₂O、PCl₃による捕捉反応を検討したところ対応する求 核置換反応生成物が高収率で得られた。すなわち、 [Fc*Li]₂は種々の元素にフェロセニ ル基を導入する適切な前駆体として活用可能であるといえる。</p> <p>単離した[Fc*Li]₂に対してGeCl₂·(dioxane)を作用させたところ、対応するアニオン種Fc *GeCl₂Liが生成した。得られた化合物は溶媒の極性に応じてゲルミルアニオンとゲルミ レンの両方の反応性を併せ持つ「ゲルミレノイド」と呼べる化合物であることが判っ た。通常GeCl₂·(dioxane)と有機リチウム化合物との反応では塩化リチウムが脱離し、クロ ロゲルミレンが得られるが、今回クロロゲルミレノイドが安定な化合物として得られた のはゲルマニウム上のCl部位が置換基のC-H結合と複数の水素結合を形成することによ って安定化され、脱離エネルギーが増大しているためであることを、理論計算により明ら かにした。また、単離した[Fc*Li]₂に対しGeI₂を作用させた場合には、ゲルマニウム上に 二つのフェロセニル基を有するビス（フェロセニル）ゲルミレンFc*₂Geを定量的に得る ことができた。Fc*₂Geは一般的なゲルミレンと同様の反応性を示した。電気化学測定結 果から還元側に可逆な一段階一電子の酸化還元波を与え、酸化側は可逆な三電子二段階 の酸化還元波を与えた。理論計算によれば、酸化・還元の前後で構造の変化が小さいこ とがわかり、立体保護基により酸化体および還元体が分子内反応を起こしにくいものと 考えられる。すなわち、安定なゲルミレンの可逆な酸化還元挙動が観測できたのは、Fc* 基による立体的な安定化と、フェロセニル基からの電子移動による電子的な安定化の両 方によって酸化体、還元体が安定化されたためと考えられる。</p> <p>Fc*₂Geに対し、GeX₂·(dioxane) (X = Cl, Br)を加え、続いてトリアルキルホスフィン を作用すると対応するハロゲルミレンーホスフィン錯体得られた。得られた化合物はX 線結晶構造でその構造を明らかにした。ハロゲルミレンーホスフィン錯体とブタジエ ン、ハロアルカンとの反応を検討するとそれぞれ対応するハロゲルミレン捕捉体が得ら れ、ハロゲルミレン等価体としての反応性を有することが判った。以上のように、一連 の新規なフェロセニルゲルミレン類およびその等価体の合成に成功し、電子状態と酸化 還元挙動について詳細に研究を行った結果、ゲルミレン類の酸化還元挙動が明確化され</p>			

た。

(論文審査の結果の要旨)

高周期14族元素二価化学種(メタリレン)は、古くからその特異な構造や性質に興味をもたれているが、反応性が高いために安定な化合物として合成・単離するにはかさ高い置換基を用いる必要がある。メタリレンは空のp軌道に起因する高い求電子性とs性の高い孤立電子対に起因する電子供与能を有しており、これらの関与する電子移動に興味を持たれる。しかし、メタリレンそのものの単離が困難である上に対応する酸化体・還元体はより安定性が乏しく、酸化還元挙動に関する詳細な研究は現在までにほとんど報告されていない。一方、フェロセンは安定な酸化還元挙動を示すことが知られており、フェロセニルユニットを導入することでこれらの酸化体・還元体に置ける安定性の向上が期待できる。申請者は博士後期課程において、高周期14族元素二価化学種の酸化還元挙動に興味を持ち、中でも、両性元素として知られており、二価化学種が比較的安定であるゲルマニウムに着目し、かさ高いフェロセニル基(Fc^*)を有するゲルマニウム二価化学種(ゲルミレン)の合成および性質解明を目的として研究を行った。

まず、かさ高いフェロセニル基を有するモノリチオフェロセンの合成・単離を行った。各種分析により $[\text{Fc}^*\text{Li}]_2$ は固体状態・溶液中の両方で二量体構造を有することを明らかとした。 $[\text{Fc}^*\text{Li}]_2$ に対し、 H_2O 、 PCl_3 を求電子剤として置換反応を行ったところ、速やかに求核反応が進行し、対応する生成物が高収率で得られた。このことから $[\text{Fc}^*\text{Li}]_2$ はフェロセニル基を導入する適切な前駆体として活用可能であることが判った。

単離した $[\text{Fc}^*\text{Li}]_2$ に $\text{GeCl}_2 \cdot (\text{dioxane})$ との反応により、アニオン種 $\text{Fc}^*\text{GeCl}_2\text{Li}$ が得られた。これは、溶媒の極性に応じてゲルミルアニオンとゲルミレンの両方の反応性を併せ持つ「ゲルミレノイド」と呼べる化学種であることがわかった。トルエン中昇温するとクロロゲルミレンが発生し、トリブチルホスフィンの配位安定化の効果によってクロロゲルミレンーホスフィン錯体として単離することに成功した。

また、単離した $[\text{Fc}^*\text{Li}]_2$ に対し GeI_2 を作用させたところ、ゲルマニウム上に二つのフェロセニル基を有するビス(フェロセニル)ゲルミレン Fc^*_2Ge が定量的に得られた。 Fc^*_2Ge は一般的なゲルミレンと同様の反応性を示し、種々の付加反応が進行した。電気化学測定を行い、可逆な一段階一電子還元及び可逆な二段階三電子酸化の観測に成功した。理論計算による酸化体・還元体の構造最適化を行ったところ、かさ高い置換基の立体保護により、酸化体・還元体ともに中性種と酷似した構造であり、分子内反応は起こりにくいことが判った。すなわち、安定なゲルミレンの酸化還元挙動が観測できたのは、 Fc^* 基による立体的な安定化と、フェロセニル基からの電子移動による電子的な安定化の両方によって酸化体、還元体が安定化されたと考えられる。

Fc^*_2Ge に対し、 $\text{GeX}_2 \cdot (\text{dioxane})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)を加え、続いてトリアルキルホスフィンを作用すると対応するハロゲルミレンーホスフィン錯体を得られた。ハロゲルミレンーホスフィン錯体とブタジエン、ハロアルカンとの反応を検討するとそれぞれ対応するハロゲルミレン捕捉体を得られ、得られたホスフィン錯体は、ハロゲルミレン等価体としての反応性を有することが判った。以上の様に、一連の新規なフェロセニルゲルミレン類およびその等価体の合成に成功し、電子状態と酸化還元挙動について詳細に研究を行った結果、ゲルミレン類の酸化還元挙動が明確化された。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年1月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降